Weitere Beiträge zur elektrochemischen Oxydation von Hydrozimtsäure

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst Schlager

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Weitere Beiträge zur elektrochemischen Oxydation von Hydrozimtsäure

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst Schlager
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 28. Oktober 1926.

Prof. Dr. *H. Rupe*
Dekan.

Herrn *Ernst Schlager* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 28. Oktober 1926 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 28. Oktober 1926 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

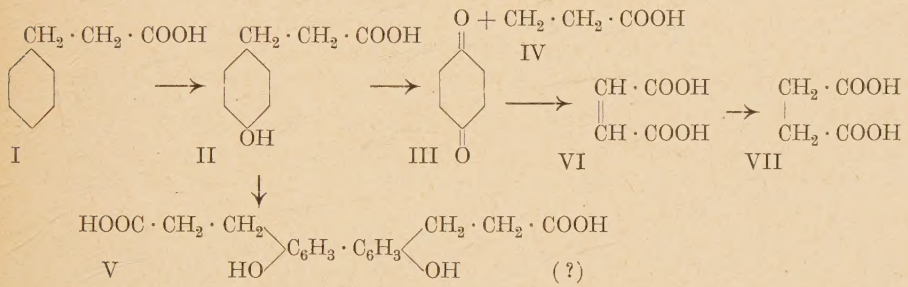
Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen X, Fasciculus Tertius.

MEINER LIEBEN MUTTER
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0099

Vor kurzem beschrieben *Fr. Fichter* und *R. Senti*[1]) Versuche über die elektrochemische Oxydation der Hydrozimtsäure (Formel I), als deren Produkte p-Hydrocumarsäure (II), Benzochinon (III) und Propionsäure (IV), und ein höhermolekulares, diphenolartiges Produkt (vielleicht V) isoliert wurde; folgendes Oxydationsschema fasst die Beobachtungen zusammen, wobei noch Maleinsäure (VI) als Abbauprodukt des Chinons und Bernsteinsäure (VII) als daraus an der Kathode hervorgegangenes Endprodukt mit aufgenommen sind:



Jene Untersuchung zeigte ferner, dass Hydrozimtsäure so wenig als Benzoesäure imstande ist, eine *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese an der Anode zu geben; sie wurde durch Darstellung und explosive Zersetzung des Hydrozimtsäure-peroxyds vervollständigt, wobei das Diphenyl-butan als synthetisches Produkt gefasst wurde, entstanden nach

In jener Publikation wurde aber noch nicht von einem weiteren, neben der p-Hydrocumarsäure entstehenden Kernoxydationsprodukt aus Hydrozimtsäure berichtet, dem nun die vorliegende zweite Mitteilung gewidmet ist[2]).

1. Darstellung der Hydrozimtsäure.

Die Darstellung von Hydrozimtsäure durch elektrochemische Reduktion von Zimtsäure ist schon mehrfach beschrieben worden[3]). Folgende Abänderung ergab uns ein reines, gegen Permanganat beständiges Präparat.

---

[1]) *Tschirch*-Festschrift 1926, S. 410—414; *R. Senti*, Diss. Basel 1924.

[2]) Bezüglich aller Einzelheiten sei auf die handschriftliche Dissertation von *E. Schlager*, Basel 1926, verwiesen.

[3]) *Elbs*, Elektrolytische Darstellung chem. Präpar., II. Auflage (1911), S. 129; *Ch. Marie*, Manuel de Manipulations d'électrochimie (1906), p. 116; C. r. **136**, 1331 (1903).

50 gr Zimtsäure werden mit 18,7 gr Kaliumhydroxyd zusammen in einem Porzellanbecher aufgelöst, auf dessen Boden eine Quecksilberschicht die Kathode[1]) bildet, während die Nickelanode in einer Tonzelle mit konz. Kalilauge steckt. Kathodische Stromdichte 0,06—0,08 Amp./cm², Strommenge das Anderthalbfache der berechneten. Das entstehende Kaliumamalgam wirkt rascher und energischer als Natriumamalgam[2]). Die Hydrozimtsäure fällt beim Ansäuern sehr schön weiss aus, wenn das Herausdiffundieren der Anodenlösung vermieden wird; die Destillation im Vakuum liefert ein völlig reines Präparat. Ausbeute 45—48 gr.

Es sei hier noch beigefügt, dass aus zimtsäurehaltiger Hydrozimtsäure bei der Veresterung mit alkoholischer Salzsäure unter den von *J. J. Sudborough* und *E. R. Thomas*[3]) angegebenen Bedingungen vollkommen reiner Hydrozimtsäure-ester entsteht.

2. 5-Oxy-hydrocumarin oder 2,5-Dioxy-hydrozimtsäure-lacton.

Schon *R. Senti*[4]) hatte ausser den oben aufgezählten Oxydationsprodukten einen weiteren Körper vom Smp. 162—163° beobachtet, der hauptsächlich bei Elektrolysen mit Diaphragma zu entstehen schien, dessen Natur er aber nicht ermittelt hat.

Je 15 gr feingepulverte Hydrozimtsäure wurden in 200 cm³ 0,5-n. Schwefelsäure eingetragen, wobei ein rotierender Bleistab als Kathode in eine damit fest verbundene Tonzelle mit 5-n. Schwefelsäure tauchte und gleichzeitig während der Elektrolyse rührte. Als Anode diente die innere, voroxydierte Wandung eines Bleigefässes. Durch die Stromwärme wird die Hydrozimtsäure nach und nach völlig gelöst. Die anodische Stromdichte betrug 0,004—0,02 Amp./cm², die günstigste Strommenge wurde empirisch zu 10 Farad/Mol ermittelt.

Zur Aufarbeitung wurden je 5 Elektrolysen zusammengenommen, und mit Äther extrahiert; der Ätherextrakt wurde unter 12 mm Druck destilliert. Von 80—140° gingen Chinon, Propionsäure und wenig Hydrozimtsäure über; die unveränderte Hydrozimtsäure folgte reichlich bei 157°. Von 180—235° destillierte eine Fraktion, die den Körper vom Schmelzpunkt 162—163° enthielt; doch ist es unmöglich, dieses Destillat sofort rein zu erhalten, denn im Kolben bleibt ein bedeutender Rückstand hochsiedender harzartiger Produkte, die sich zersetzen und dadurch das Destillat färben und verunreinigen. Nach dreimaligem Fraktionieren stellte sich der Siedepunkt der gesuchten Fraktion auf 225—235° (12 mm) ein.

Zur endgültigen Reinigung diente die Sublimation im Vakuum, aus einem weiteren Reagenzglas an die Wand eines konzentrisch darin befestigten engeren, durch fliessendes Wasser gekühlten Reagenzglases. Eine ebenso brauchbare Methode ist die Krystallisation, indem die Substanz in Aceton gelöst und durch Zusatz von Petroläther nach mehrmaliger Wiederholung schliesslich in schönen weissen Blättchen ausgeschieden wurde.

Da der Körper vom Schmelzpunkt 162—163° indifferenter Natur ist und keinen Säurecharakter besitzt, kann man ihn auch

[1]) Zur Stromzuleitung dient ein durch ein Glasrohr isolierter Platindraht; Eisen soll vermieden werden, um die Reduktionswirkung des Kaliumamalgams nicht zu schädigen.

[2]) Vgl. *J. Bredt*, Reduktion der Camphocarbonsäure, A. **366**, 13 (1909).

[3]) Soc. **99**, 2311 (1911). [4]) Diss. Basel 1924, S. 20.

derart isolieren, dass man das mit Äther extrahierte Oxydationsprodukt rasch ohne Fraktionierung im Vakuum übertreibt und das Destillat mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung behandelt. Alle Säuren lösen sich, der indifferente Körper aber kann mit Äther extrahiert werden, und wir erhielten von ihm so aus je 5 Elektrolysen durchschnittlich direkt 3 gr.

Der nicht saure Körper vom Smp. 162—163° besitzt die Zusammensetzung $C_9H_8O_3$.

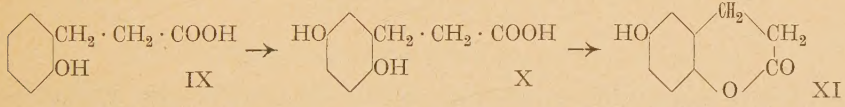
0,1025 gr Subst. gaben 0,2448 gr CO_2 und 0,0455 gr H_2O
0,0926 gr Subst. gaben 0,2229 gr CO_2 und 0,0405 gr H_2O
0,0418 gr Subst., 0,6452 gr Campher, Schmelzpunktserniedrigung 13,5°

$C_9H_8O_3$	Ber. C 65,83	H 4,91%	Mol.-gew.	164,064
	Gef. „ 65,19; 65,64	„ 4,83; 4,89%	„	175

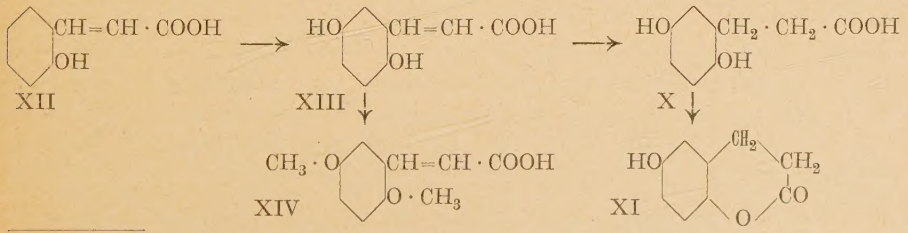
Er ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, und lässt sich gut aus Wasser krystallisieren; er löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Äther, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Petroläther, in denen er in der Kälte praktisch unlöslich erscheint.

Er reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung; mit Alkalien färbt er sich grün, gelb bis braun. Er zeigt, wenn rein, keine Färbung mit Ferrichlorid.

Nach Analyse und Eigenschaften ist der Körper identisch mit dem 2,5-Dioxy-hydrozimtsäure-lacton (Formel XI), das *O. Neubauer* und *L. Flatow*[1]) durch Oxydation von Melilotsäure (IX) mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung, über die 2,5-Dioxy-hydrozimtsäure hinweg, erhalten und mit dem Namen „Hydrochinon-propionsäure-anhydrid" belegt haben. Die Bezeichnung bringt die Lactonnatur des Stoffes nicht zum Ausdruck, wir ziehen deshalb den schon in der Überschrift dieses Abschnitts gebrachten Namen, 2,5-Dioxy-hydrozimtsäure-lacton oder 5-Oxy-hydrocumarin vor.



Die Konstitution des 5-Oxy-hydrocumarins haben *Neubauer* und *Flatow* dadurch sichergestellt, dass sie o-Cumarsäure (XII) mit Kaliumpersulfat oxydierten und die erhaltene 2,5-Dioxy-zimtsäure (XIII), deren Struktur durch Überführung in die 2,5-Dimethoxy-zimtsäure (XIV) von *Schnell*[2]) bewiesen wurde, schliesslich hydrierten und zum Lacton umwandelten:

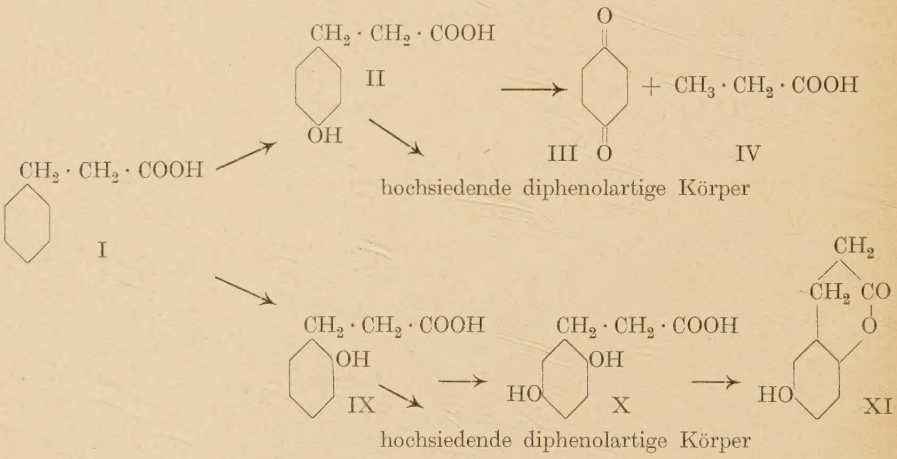


[1]) Z. physiolog. Ch. **52**, 392 (1907). [2]) B. **17**, 1387 (1884).

3. 5-Oxy-hydrocumarin aus Melilotsäure durch elektrochemische Oxydation.

10 gr Melilotsäure werden unter ähnlichen Bedingungen wie die Hydrozimtsäure, aber ohne Diaphragma, im Bleigefäss elektrooxydiert mit 0,008 Amp./cm² anodischer Stromdichte und einer Strommenge von 6 Farad/Mol. Zurückgewonnen wurden 4,5 gr Melilotsäure; es entstand 1 gr 5-Oxy-hydrocumarin, und etwa 2 gr hochsiedender harzartiger Produkte, die vermutlich durch Kernverknüpfung gebildete Diphenole enthalten.

Durch diesen Versuch ist klargestellt, dass bei der elektrochemischen Oxydation der Hydrozimtsäure neben dem Weg über die p-Hydrocumarsäure (II) ein zweiter Weg über die Melilotsäure (IX) eingeschlagen wird; das oben gegebene Oxydationsschema lautet also richtiger (unter Weglassung endgültiger Formeln für die Produkte der Kernverknüpfung):



Das 5-Oxy-hydrocumarin entsteht deshalb bei der Elektrolyse mit Diaphragma reichlicher, weil es einem höheren Oxydationsgrad entspricht als die p-Hydrocumarsäure, und weil es der Weiteroxydation einen grösseren Widerstand entgegensetzt als jene, die allmählich verschwindet.

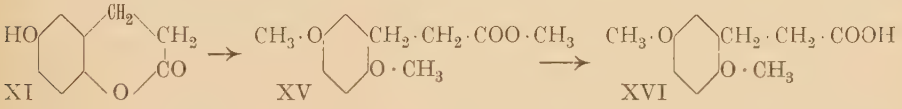
Das neue Oxydationsschema schliesst sich vielen bisher aufgestellten Oxydationsreihen aromatischer Stoffe, speziell derjenigen der Benzoesäure von *Fr. Fichter* und *E. Uhl*[1]) an, auch in dem Sinne, dass der Nachweis des ersten Gliedes der durch Eintritt des Hydroxyls in die ortho-Stellung beginnenden Reihe, der Melilotsäure, bei der Hydrozimtsäure gerade so wenig geglückt ist als seinerzeit der Nachweis der Salicylsäure unter den Oxydationsprodukten der Benzoesäure.

[1]) Helv. **3**, 31 (1920).

In einem wichtigen Punkt ist aber auch das neue Oxydationsschema noch sehr unvollständig: die Natur der durch Kernverknüpfung, sowohl aus der p-Hydrocumarsäure als aus der Melilotsäure sich bildenden, diphenolartigen, hochsiedenden Fraktionen, die gewöhnlich den Hauptanteil der Ausbeute ausmachen, ist uns einstweilen noch verborgen[1]); wir ziehen es vor, im neuen Schema überhaupt keine Hypothese über diese Körper aufzustellen, denn die Formel V im früheren Schema ist ganz unsicher.

4. Methylierung des 5-Oxy-hydrocumarins.

4,1 gr Oxylacton werden mit einer Lösung von 2,7 gr Natriummetall in wenig absolutem Methylalkohol und mit 14,1 gr Methyljodid (4 Mol auf 1 Mol Oxylacton) vermischt und im Bombenrohr 22 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das mit Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt ist ein bei 185° unter 13 mm Druck siedendes Öl von esterartiger Natur; es wird durch 5 Minuten langes Kochen mit wässeriger Natronlauge glatt verseift und liefert 2,5-Dimethoxy-hydrozimtsäure (XVI), die unter Aufspaltung des Lactonringes entstanden ist, wobei sich zuerst der nicht näher untersuchte Ester (XV) bildet:



Die 2,5-Dimethoxy-hydrozimtsäure krystallisiert aus Petroläther in prächtigen weissen langen Nadeln vom Smp. 65,5°.

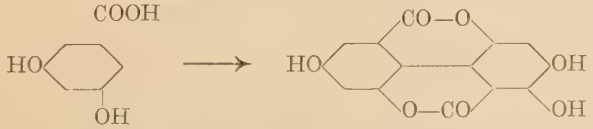
0,0825 gr Subst. gaben 0,1904 gr CO_2 und 0,0503 gr H_2O

$C_{11}H_{14}O_4$ Ber. C 62,82 H 6,72%
Gef. „ 62,64 „ 6,74%

5. Synthese von 2,5-Dimethoxy-hydrozimtsäure.

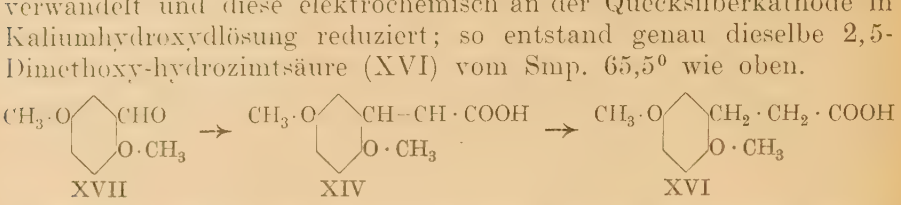
Die Formel XVI der Säure vom Smp. 65,5° haben wir durch folgende Synthese bewiesen: 2,5-Dimethoxy-benzaldehyd (XVII),

[1]) Genau wie die Natur der so reichlich entstehenden hochsiedenden Produkte der elektrochemischen Oxydation verschiedener Phenole, vgl. *Fr. Fichter* und *M. Rinderspacher*, Helv. **10**, 106 (1927). — Die im DRP. 85 390 vom 12. III. 1895 der Bad. Anilin- und Sodafabrik, vgl. Frdl. **4**, 360, beschriebene Elektro-oxydation der m-Dioxybenzoesäure, auf die uns Dr. *O. Bally* freundlichst aufmerksam gemacht hat, bietet im Endprodukt Resoflavin ebenfalls ein Beispiel von Kernverknüpfung und Hydroxylierung, die aber



hier infolge der Substitution des Kerns und infolge gemässigter Oxydationsbedingungen in geordneter Bahn verläuft. Über die Konstitution des Resoflavins vgl. *J. Herzig* und Mitarbeiter, A. **351**, 24 (1907); M. **29**, 263, 281, 285, 289, 661 (1908).

dargestellt aus Hydrochinon-dimethyläther mit Blausäure und Aluminiumchlorid nach *L. Gattermann*[1]), wurde nach *H. Kaufmann* und *K. Burr*[2]) in 2,5-Dimethoxy-zimtsäure (Smp. 147°; Formel XIV) verwandelt und diese elektrochemisch an der Quecksilberkathode in Kaliumhydroxydlösung reduziert; so entstand genau dieselbe 2,5-Dimethoxy-hydrozimtsäure (XVI) vom Smp. 65,5° wie oben.

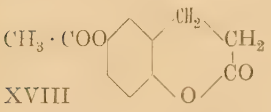


XVII XIV XVI

Bariumsalz der 2,5-Dimethoxy-hydrozimtsäure. Hübsche Blättchen aus Wasser.
0,2763 gr Substanz verloren bei 150° 0,0240 gr H_2O und gaben 0,1051 gr $BaSO_4$
$(C_{11}H_{13}O_4)_2Ba + 3\,H_2O$ Ber. Ba 22,54 H_2O 8,86%
Gef. „ 22,38 „ 8,68%

6. Acetylierung des 5-Oxy-hydrocumarins.

Das Acetylderivat wird gewonnen durch kurzes Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure; es wird durch Eis abgeschieden und die grauweissen Flocken nach dem Trocknen im Vakuum destilliert. Die erhaltene blendend weisse Masse löst sich leicht in Chloroform, im Gegensatz zum 5-Oxy-hydrocumarin; zum Umkrystallisieren eignet sich ein Gemisch von Aceton und Petroläther. Das 5-Acetoxy-hydrocumarin (XVIII) schmilzt bei 85,5°; es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Wasser und in kaltem Petroläther, und ist leicht verseifbar, schon beim Aufbewahren.

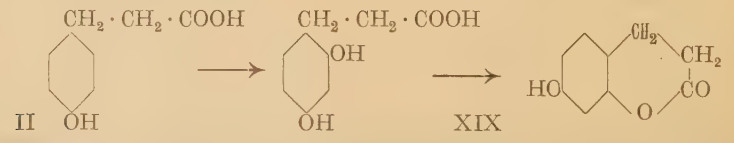


XVIII

0,1025 gr Subst. gaben 0,2400 gr CO_2 und 0,0473 gr H_2O
$C_{11}H_{10}O_4$ Ber. C 64,05 H 4,89%
Gef. „ 63,85 „ 5,16%

7. Hydro-umbelliferon.

So lange wir noch nicht erkannt hatten, dass gleich von Anfang an Hydroxylierung sowohl in der p- als in o-Stellung zur Seitenkette der Hydrozimtsäure eintritt, erwogen wir die Möglichkeit, dass das jetzt als 5-Oxy-hydrocumarin (XI) beschriebene Oxydationsprodukt auf dem Wege über p-Hydrocumarsäure (II) entstanden sei; dann hätte ihm die isomere Formel eines Hydro-umbelliferons (XIX) zukommen müssen:



II XIX

[1]) A. **357**, 370 (1907); siehe auch *H. Kaufmann* und *K. Burr*, B. **40**, 2353 (1907).
[2]) B. **40**, 2355 (1907).

Wir stellten deshalb nach *v. Pechmann's* Angaben[1]) Umbelliferon dar, spalteten den Lactonring durch Erwärmen mit Kalilauge auf[2]) und reduzierten sofort mit 2—3-proz. Natriumamalgam bei 40—60°. Nach dem Ansäuern wird mit Äther extrahiert und das Produkt im *Anschütz*-kolben destilliert. Die erhaltene weisse Masse wird aus Aceton unter Zusatz von Petroläther krystallisiert; das Hydroumbelliferon schmilzt bei 131°, und bildet schöne weisse Blättchen. Es ist in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, etwas schwerer in Äther, noch schwerer in Wasser, Petroläther, Chloroform und Benzol; es löst sich in Natronlauge. Seine Luftbeständigkeit ist gering[3]).

0,1039 gr Subst. gaben 0,2505 gr CO_2 und 0,0460 gr H_2O

$C_9H_8O_3$ Ber. C 65,83 H 4,91%

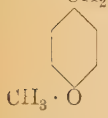
Gef. „ 65,76 „ 4,95%

Das Oxylacton ist durch seinen niedrigen Schmelzpunkt vom isomeren 5-Oxy-hydrocumarin leicht zu unterscheiden.

Versuche, das 5-Oxy-hydrocumarin (XI) auf einem analogen Wege, über das 5-Oxy-cumarin von *H. v. Pechmann* und *W. Welsh*[4]) zu gewinnen, führten einerseits wegen der schlechten Ausbeute bei der Synthese aus Hydrochinon und Äpfelsäure, und andrerseits wegen der schwierigen Reduktion nicht zum vollen Erfolg; das Ergebnis war ein Produkt vom Smp. 157° statt 162—163°.

8. Versuche zur Kolbe'schen Synthese mit p-Methoxy-hydrozimtsäure.

Da Hydrozimtsäure anodisch im Kern angegriffen und auf vielverzweigten Wegen oxydiert wird, ist es verständlich, dass ihre Salze die Oxydation zum Peroxyd und zur *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese nicht gestatten. Wir griffen darum zur p-Methoxy-hydrozimtsäure (XX) = Methyl-p-hydrocumarsäure in der Meinung, dass die Haupteintrittstelle des Sauerstoffs in dieser Molekel verstopft sei. Allein auch mit dem Kaliumsalz dieses Ausgangsmaterials gelang es trotz vieler Versuche nur andeutungsweise, einen indifferenten Stoff an der Anode zu isolieren, über dessen Natur wir einstweilen nichts aussagen können.



XX

[1]) B. **17**, 932 (1884).

[2]) Vgl. *E. Posen*, B. **14**, 2745 (1881).

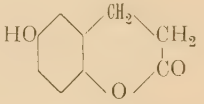
[3]) Die nach einer älteren Notiz von *Hlasiwetz* und *Grabowski*, A. **139**, 102 (1866), vollzogene Hydrierung von 2,4-Dioxy-zimtsäure zu einer sogenannten „Umbellsäure" (richtiger Hydro-umbellsäure) hatte vermutlich kein einheitliches Präparat ergeben vgl. *F. Tiemann* und *C. L. Reimer*, B. **12**, 994 (1879).

[4]) B. **17**, 1648 (1884).

Zusammenfassung der Resultate.

(Zugleich Inhaltsverzeichnis der handschriftl. Dissertation.)

1. Die Konstitution des von *R. Senti* bei der Elektrolyse von Hydrozimtsäure (unter Benützung eines Tondiaphragmas an der Bleidioxydanode) erhaltenen Körpers Smp. 162—163° wird aufgeklärt. Er erweist sich als das Lakton der 2,5-Dioxyhydrozimtsäure = 5-Oxyhydrocumarin:



2. Darstellung des 5-Acetoxyhydrocumarins (das in der Literatur nicht bekannt ist) aus 5-Oxyhydrocumarin.

3. Darstellung der 2,5-Dimethoxyhydrozimtsäure durch Methylierung des 5-Oxyhydrocumarins, und des Bariumsalzes derselben (in der Literatur unbekannt).

4. Konstitutionsbeweis von 5-Oxyhydrocumarin durch Synthese der 2,5-Dimethoxyhydrozimtsäure aus Hydrochinondimethyläther.

5. Melilotsäure wird als hypothetisches Zwischenprodukt der Oxydation von Hydrozimtsäure angenommen. Die elektrochemische und chemische Oxydation derselben gibt 5-Oxyhydrocumarin.

6. Durch die Darstellung von Hydro-umbelliferon (das in der Literatur unbekannt ist) und Nachweis seiner Nichtidentität mit dem Körper Smp. 162—163° werden die letzten Zweifel über die Stellung der Hydroxylgruppen beseitigt und die Bildung des 5-Oxyhydrocumarins als durch Oxydation von p-Hydrocumarsäure entstanden (cf. *R. Senti*), widerlegt.

7. Die elektrochemische Oxydation von p-Hydrocumarsäure gibt zu einem geringen Teil den Abbau über Hydrochinon, Chinon, Propionsäure und Fumarsäure bezw. Bernsteinsäure, zu dem grösseren Teil aber werden harzartige Produkte gebildet. Das Lakton Smp. 162—163° wurde dabei nicht gebildet (cf. *R. Senti*).

8. Über den weiteren Oxydationsverlauf der Hydrozimtsäure werden Hypothesen aufgestellt.

9. Die Kolbe'sche Elektrolyse von hydrozimtsaurem Kalium gibt geringe Mengen indifferenter Stoffe, die zur Analyse nicht ausreichten. Ebenso liefert die Oxydation von hydrozimtsaurem Kalium mit Fluor indifferente Produkte in geringer Menge.

10. Die Kolbe'sche Elektrolyse von methoxyhydrozimtsaurem Kalium ergibt ebenfalls kleine Mengen indifferenter Körper, deren Analyse keine zuverlässigen Resultate lieferte.

11. Diskussion der Aussichten für die Verwirklichung der Kolbe-schen Synthese mit aromatischen Säuren.

Curriculum vitae.

Ich, Ernst Georg Schlager von Basel, wurde am 2. April 1900 als Sohn des Ernst Gottlieb Schlager (gestorben August 1923), Kaufmann und seiner Gattin, Anna Marie geb. Baumgärtner in Weil-Friedlingen (Baden) geboren.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, das Gymnasium bis 1917, daraufhin das Gymnasium der Ev. Lehranstalt in Schiers (Graubünden), wo ich im Frühling 1919 die Maturitätsprüfung bestand.

Den grössten Teil meiner Studien verbrachte ich an der Universität Basel, zuerst in der Anstalt für anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. F. Fichter. Nach bestandenem anorganischem Vorexamen arbeitete ich in der organischen Abteilung unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Vom Herbst 1922 an studierte ich in Leipzig im Laboratorium für angewandte Chemie unter Geheimrat Prof. Dr. Paal und Prof. Dr. Heller. Ich bestand dort im Sommer 1923 mein organisches Vorexamen. Vom Beginn S.-S. 1924 besuchte ich wieder die Universität Basel und war bis Herbst 1926 mit der Ausführung dieser Arbeit beschäftigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. F. Fichter, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Basel: A. L. Bernoulli, F. Fichter, A. Hagenbach, J. Handschin, W. Merian, K. Nef, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, H. Veillon, E. Walser, H. Zickendraht.

In Leipzig: H. Abert, H. Driesch, G. Heller, Kroyer, Wo. Ostwald, Paal, Stobbe.

Allen diesen Herren danke ich für ihre Bemühungen.